

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-063023

(43)Date of publication of application : 21.05.1979

(51)Int.Cl.

C07C 69/96  
B01J 31/12  
C07C 68/06  
// C08G 63/62

**BEST AVAILABLE COPY**

(21)Application number : 52-128388

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 26.10.1977

(72)Inventor : YAMAZAKI SHO  
NAKAHAMA SEIICHI  
ENDO KAZUO

### (54) ESTER EXCHANGE OF CARBONATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a different kind of neutral carbonate easily and in high yield by the ester exchange of an inexpensive hydroxy compound with a carbonate using a novel ester exchange catalyst.

CONSTITUTION: The objective compound, e.g. dimethyl carbonate, is obtained by the ester exchange of hydroxy compound of formula I (R<sub>2</sub>=hydrocarbon residue of m valent; m≤1), e.g. methanol, with a cyclic carbonate of formula II (R<sub>3</sub>-4 are H, hydrocarbon residue) or a chain carbonate of formula III (R<sub>5</sub>-6 are hydrocarbon residue) at 20W300° C in the presence of a catalyst comprising Sn alkoxide of formula IV (R and R<sub>1</sub> are R<sub>5</sub>-6, l=0, 1-2; tow R<sub>1</sub>s may form one alkylene), e.g. Sn di-n-butyl dimethoxide. An organic Sn oxide of formula R<sub>2</sub>SnO can be used as the raw material of the catalyst, because it converted to the compound of formula IV during the reaction. The recovered catalyst can be reused as it is.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

## ⑫公開特許公報(A)

昭54—63023

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>

識別記号

⑫日本分類

庁内整理番号

⑬公開 昭和54年(1979)5月21日

C 07 C 69/96

B 01 J 31/12

C 07 C 68/06 //

C 08 G 63/62

16 B 81

16 C 781

16 E 38

26(5) D 2

26(5) D 201.13

26(5) D 3

13(9) G 42

7824—4H

7059—4G

7824—4H

7102—4J

発明の数 1

審査請求 有

(全 6 頁)

## ⑭カーボネートのエステル交換方法

⑮特 願 昭52—128388

⑯出 願 昭52(1977)10月26日

⑰発 明 者 山崎升

東京都世田谷区瀬田二丁目11番  
7号

同 中浜精一

横浜市桜台48番地の17

⑱発 明 者 遠藤一夫

横浜市緑区しらとり台26番地の  
4

⑲出 願 人 三菱化成工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5  
番2号

⑳代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

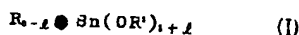
明 細 書

## 1 発明の名称

カーボネートのエステル交換方法

## 2 特許請求の範囲

## (1) 一般式(I)



(式中、Rは炭化水素残基、R<sup>1</sup>は炭化水素残基、Lは0~2の整数を表わす。2つのR<sup>1</sup>が1つのアルキレン基を表わしていてもよい。)

で示される錫アルコオキサイド類の存在下、

ヒドロキシ化合物とカーボネートをエステル交換反応させることを特徴とするカーボネートのエステル交換方法。

15字

## (2) 特許請求の範囲第1項記載のエステル交換方法において、ヒドロキシ化合物が一般式(II)

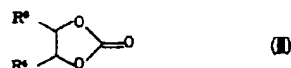


(式中、R<sup>2</sup>は異節原子を含んでいてもよいm個の炭化水素残基、mは1以上の整数を表わす。)

で示される化合物であることを特徴とする方

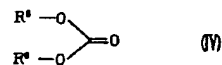
法。

## (3) 特許請求の範囲第1項または第2項記載のエステル交換方法において、カーボネートが一般式(III)



(式中、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は水素原子または炭化水素残基を表わす。)

で示される環状カーボネートおよび一般式(IV)



(式中、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は炭化水素残基を表わす。)

で示される鎖状カーボネートからなる群から選ばれたものであることを特徴とする方法。

## (4) 特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のエステル交換方法において、

20~300℃でヒドロキシ化合物とカーボネートをエステル交換反応させることを特徴

とする方法。

- (5) 特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のエステル交換方法において、ヒドロキシ化合物に対するカーボネートのモル比を0.0005～5とすることを特徴とする方法。
- (6) 特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載のエステル交換方法において、カーボネートに対する錫アルコオキサイド類のモル比を0.0001～1とすることを特徴とする方法。
- (7) 特許請求の範囲第2項ないし第6項のいずれかに記載のエステル交換方法において、Rが脂肪族炭化水素基であることを特徴とする方法。
- (8) 特許請求の範囲第2項ないし第6項のいずれかに記載のエステル交換方法において、Rが脂環式炭化水素基であることを特徴とする方法。
- (9) 特許請求の範囲第2項ないし第6項のいずれ

基、 $\delta$ は0～2の整数を表わす。2つのRが1つのアルキレン基を表わしていてもよい。)で示される錫アルコオキサイド類の存在下、ヒドロキシ化合物とカーボネートをエステル交換反応させることを特徴とするカーボネートのエステル交換方法に存する。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明方法においては、前記一般式(I)で示される錫アルコオキサイド類を触媒として用いる。(I)式中のRとしては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル等の炭素数1～12のアルキル基およびフェニル、トリル、ナフチル等の炭素数6～12のアリール基などを挙げることができる。

R'としては、上述したRと同様なものを例示することができる。また、2つのRが1つのアルキレン基を表わしている場合としては、例えば1,2-エチレンなどの炭素数2～4のアルキレン基を挙げることができる。

一般式(I)で示される錫アルコオキサイド類と

特開昭54-63023(2)

れかに記載のエステル交換方法において、Rが芳香族炭化水素基であることを特徴とする方法。

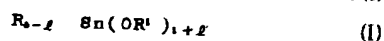
### 3 発明の詳細な説明

本発明は、カーボネートのエステル交換方法に関するものである。詳しくは、ヒドロキシ化合物とカーボネートからエステル交換反応により異なる種類のカーボネートを製造する方法の改良に関するものである。

従来、カーボネートは各種の方法で合成できることが知られているが、中性カーボネートはクロルギ酸エステルを使用するなど高価な原料を必要とするので、その改良が望まれている。

本発明者等は、工業的に有利に所望のカーボネートを製造することを目的に鋭意研究した結果、新たなエステル交換反応用触媒を見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨は一般式(I)



(式中、Rは炭化水素残基、R'は炭化水素残

しては、例えばトリブチルメトキシ錫、トリブチルエトキシ錫、トリエチルメトキシ錫、トリエチルエトキシ錫、トリメチルメトキシ錫、トリブチルフェノキシ錫などのトリアルキルアルコオキシ錫、ジブチルジメトキシ錫、ジブチルジエトキシ錫、ジブチルジプロトキシ錫、ジエチルジメトキシ錫、ジエチルジエトキシ錫、ジメチルジメトキシ錫、ジブチルエチレンジオキシ錫、ジエチルエチレンジオキシ錫、ジブチルジフェノキシ錫などのジアルキルジアルコオキシ錫、ジフェニルジメトキシ錫、ジフェニルジエトキシ錫、ジフェニルジフェノキシ錫などのジアリーールジアルコオキシ錫、ブチルトリメトキシ錫、ブチルトリエトキシ錫、ブチルトリブトキシ錫、エチルトリエトキシ錫、ブチルトリフェノキシ錫などのアルキルトリアルコオキシ錫などが挙げられる。

勿論、これらの触媒成分は2種以上併用してもよいし、他の触媒成分を加えてもよい。テトラアルコオキシ錫を用いると、殆んど目的

とするエステル交換反応は進行しない。

本発明方法においては、一般式(V)



(式中、Rは前記と同義とする。)

で示される有機錫オキサイドを触媒原料として用いても、反応系内で前記式(I)で示される錫アルコオキサイド類となつて、触媒としての作用を有する。

本発明方法においては、ヒドロキシ化合物とカーボネートをエステル交換反応させる。ヒドロキシ化合物は、炭素に結合した水酸基を含む有機化合物の総称である。ヒドロキシ化合物としては、例えば、アルコールおよびフェノール類があげられるが、通常は一般式(II)



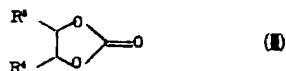
(式中、 $R^1$  は炭素原子を含んでもよい  $m$  価の炭化水素残基、 $m$  は1以上の整数を表わす。)で示されるものを使用する。

$R^1$  としては、前記したRと同様なもののほか、1,2-エチレンなどの炭素数2~4のアルキレ

勿論、2種以上のヒドロキシ化合物を併用してもよい。

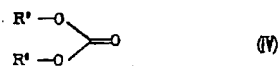
ヒドロキシ化合物はそのまま用いてもよいし、触媒および反応に不活性な溶媒で希釈してもよい。

ヒドロキシ化合物とのエステル交換反応に供するカーボネートは、通常一般式(III)



(式中、 $R^2$  および  $R^3$  は水素原子または炭化水素残基を表わす。)

で示される環状カーボネートまたは一般式(IV)



(式中、 $R^4$  および  $R^5$  は炭化水素残基を表わす。)で示される鎖状カーボネートを使用する。

$R^4$  および  $R^5$  としては、水素原子の他前記したRと同様なものを挙げることができ、 $R^4$  と  $R^5$  は同一でもよい。

特開昭54-63023(3)

ン基、ビス(4'-フェニレン)メタン、1,1'-ビス(4'-フェニレン)エタン、2,2'-ビス(4'-フェニレン)プロパンなどのビスフェニレンアルカン、ビス(4'-フェニレン)スルホンなどのビスフェニレンスルホン、ビス(4'-フェニレン)エーテルなどのビスフェニレンエーテルなどを挙げることができる。

$m$  は通常1または2である。

一般式(II)で示されるヒドロキシ化合物としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコールなどの脂肪族アルコール、メチルシクロヘキサノール、シクロヘキサノールなどの脂環式アルコールおよびフェノール、クレゾールなどのフェノール類、2,2'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4'-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エーテルなどのビスフェノール類などが挙げられる。

また、 $R^2$  および  $R^3$  としては、前記したRと同様なものを挙げることができ、 $R^2$  と  $R^3$  は同一でもよい。

一般式(III)で示される環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート、1,2-プロピレンカーボネート、1,2-ブテンカーボネート、2,3-ブテンカーボネート、ステレンカーボネートなどが挙げられる。

また、一般式(IV)で示される鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、エチル●ブチルカーボネート、メチルフエニルカーボネート、ブチルフエニルカーボネートなどが挙げられる。

このようなカーボネートも、そのままエステル交換反応系に加えてもよいし、また前記したような不活性溶媒に溶解させて加えてもよい。

エステル交換反応に供するカーボネートとヒドロキシ化合物の比は、エステル交換反応で生成するカーボネートの種類により相違するが、

ヒドロキシ化合物に対するカーボネートのモル比で通常0.0005～5とするのがよい。

エステル交換反応に供するカーボネートに対する錫アルコオキサイド類のモル比は、通常0.0001～1、好ましくは $\frac{0.001}{0.0001}$ ～0.1とするのがよい。触媒成分の量が少なすぎれば、反応が十分に進行しないし、多すぎてもそれに併う格別効果の向上がみられないので好ましくない。

反応温度は、通常20～300℃、好ましくは50～250℃である。温度が低すぎれば反応速度が速いし、また高すぎれば触媒の失活や生成したカーボネートの分解等をもたらし好ましくない。

本発明方法によれば、安価なヒドロキシ化合物とカーボネートから種々の合成化学原料として有用な中性カーボネートを容易かつ高収率で得ることができる。

本発明の意味を更に詳しく説明すると、比較的容易且つ安価に製造し得るカーボネート類を原料として、製造することがより困難なカーボ

ネート類をエステル交換反応により容易に製造

することができる。たとえば、工業的に安価に大量に供給されるエチレンオキサイドからエチレンカーボネートは容易に入手できる。これを原料としてブタノールと反応させればジブチルカーボネートがまたフェノールと反応させればジフェニルカーボネートが得られる。ヒドロキシ化合物として多価ヒドロキシ化合物を用いればポリカーボネート類を製造することも可能である。たとえば、ジブチルカーボネートと1,4-ブタンジオールとからポリブチレンカーボネートが、ジメチルカーボネートと2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとからポリカーボネートを製造することができる。

また、反応条件を適当に調節することによりエステル交換反応を制御して同種の炭化水素基を有するカーボネートから2つの異なる炭化水素基を有するカーボネートを製造することも可能である。

このように、本発明方法を用いることにより

さまざまなカーボネートとヒドロキシ化合物の組み合わせで所望のカーボネート類を容易に得ることができるのである。

さらに、本発明方法は回収された触媒をそのままで再利用することもできる。

以下に実施例を挙げて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1～6

内容積100mlのステンレス製耐圧反応管に50mlのメタノールと所定量のエチレンカーボネートおよび触媒としてジブチルジメトキシ錫をチャージし、窒素下で所定温度、所定時間反応した。

冷却後、生成物を取り出し、ガスクロマトグラフにより生成したジメチルカーボネートを定量した。結果は表-1にまとめて記した。

#### 実施例7～14

実施例1と同手順でメタノールの代りにエタノールを用い、触媒としてジブチルジエ

トキシ錫を用いて反応を行つた。結果は表-2にまとめて記した。

#### 実施例15～23

実施例1と同手順でメタノールの代りにn-ブタノールを用い、触媒としてジブチルジメトキシ錫を用いて反応を行つた。結果は表-3にまとめて記した。

#### 実施例24～26

実施例1と同手順で触媒として種々のアルキル錫アルコオキサイドを用いて150℃で1時間反応させた。結果を表-4にまとめて記した。

#### 比較例

触媒としてテトラメトキシ錫を用いて実施例25および26と同一条件で反応させたところ、ジメチルカーボネートの収率は僅かに9%であつた。

なお、収率はエステル交換反応に供したカーボネートあたりのモル収率(%)である。(以下同様)

表 - 1

実施例 底	仕込み比		反応条件		ジエチルカーボネート -収率(%)
	A ※1	B ※2	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	
1	8.6	12.0	20	5	13.9
2	21.6	4.8	50	5	18.6
3	16.2	4.8	150	3	92.7
4	32.4	4.8	150	1	94.5
5	32.4	44.5	150	6	91.0
6	32.4	100.3	150	12	86.4

※1 MeOH/エチレンカーボネート(モル比)、~~エチレンカーボネート/MeOH~~ 以下同様

※2 エチレンカーボネート/n-Bu<sub>2</sub>Sn(OMe)<sub>2</sub>(モル比)  
n-Buはn-ブチル基を指す。以下同様

表 - 2

実施例 底	仕込み比		反応条件		ジエチルカーボネート -収率(%)
	A ※1	B ※2	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	
7	6.0	12.3	50	5	6.1
8	6.0	12.3	80	5	12.6
9	6.0	12.3	120	5	30.7
10	6.0	6.2	150	5	63.8
11	13.0	6.2	150	5	72.8
12	30.0	6.2	150	3	84.9
13	30.0	58.0	150	22	82.8
14	30.0	91.6	150	22	54.6

※1 EtOH/エチレンカーボネート(モル比)

※2 エチレンカーボネート/n-Bu<sub>2</sub>Sn(OMe)<sub>2</sub>(モル比)

表 - 3

実施例 底	仕込み比		反応条件		ジエチルカーボネート -収率(%)
	A ※1	B ※2	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	
15	3.9	14.6	100	5	21.1
16	3.9	14.6	150	5	60.1
17	1.9	14.6	150	5	40.5
18	19.4	14.6	150	1	86.0
19	24.2	14.6	150	1	93.2
20	24.2	5.8	150	1	89.4
21	24.2	58.2	150	3	93.0
22	24.2	174.6	150	6	91.9
23	24.2	1092	150	12	80.6

※1 n-BuOH/エチレンカーボネート(モル比)

※2 エチレンカーボネート/n-Bu<sub>2</sub>Sn(OMe)<sub>2</sub>(モル比)  
OMeはn-ブチル基を指す。以下同様

表 - 4

実施例 底	触媒	仕込み比		ジエチルカーボネート -収率(%)
		A ※1	B ※2	
24	n-BuSn(OMe) <sub>3</sub>	32.6	4.7	77.2
25	n-Bu <sub>2</sub> Sn(OMe) <sub>2</sub>	32.6	4.8	66.6
26	Me <sub>2</sub> Sn(OMe) <sub>2</sub>	32.6	4.8	87.3

※1 MeOH/エチレンカーボネート(モル比)

※2 エチレンカーボネート/触媒(モル比)

## 実施例 27

実施例1と同手順でn-ブタノール50mlとジエチルカーボネートおよびジエチルジ-n-ブチルジ-n-ブトキシ錫を用いて150℃で1時間反応させた。

仕込み原料のモル比は、n-BuOH:(EtO)<sub>2</sub>CO:n-Bu<sub>2</sub>Sn(OMe)<sub>2</sub>=140:5.4:1である。生成物としてジエチルカーボネートとエチル-n-ブチルカーボネートがそれぞれ収率75.1%と8.7%で得られた。

## 実施例 28

蒸留装置を付属させたガラス製フラスコにn-ブタノール50mlとジエチルカーボネートおよびジエチルジ-n-ブチルジ-n-ブトキシ錫を入れ、110℃で3時間反応させ、その間反応で生成してくるエタノールを蒸留装置を通じて溜出させた。

仕込み原料のモル比はn-BuOH:(EtO)<sub>2</sub>CO:n-Bu<sub>2</sub>Sn(OMe)<sub>2</sub>=155:6.1:1である。生成物としてジエチルカーボネートとエ

チル-n-ブチルカーボネートがそれぞれ収率36.4%と38.4%で得られた。

## 実施例 29

実施例28と同一装置を用いてフェノール50mlとジエチルカーボネートおよびジエチルジ-n-ブチルジ-n-ブトキシ錫を生成するn-ブタノールを溜去しつつ150℃で3時間反応させた。仕込み原料モル比はフェノール:(n-BuO)<sub>2</sub>CO:n-Bu<sub>2</sub>Sn(OMe)<sub>2</sub>=40:4.4:1である。

生成物の分析によりジフェニルカーボネートとn-ブチルフェニルカーボネートの生成が確認された。

## 実施例 30

実施例28と同様に5gの1,4-ブタンジオールとジエチルカーボネートおよびジエチルジ-n-ブチルジ-n-ブトキシ錫を、生成するn-ブタノールを溜去しつつ150℃で4時間反応させた。仕込み原料モル比は1,4-ブタンジオール:(n-BuO)<sub>2</sub>CO:n-Bu<sub>2</sub>Sn

( $\text{OBu}^n$ )<sub>2</sub> = 24 : 24 : 1 である。白色ワックス状のポリブチレンカーボネートが生成した。

実施例 31

実施例 30 と同様に仕込み原料モル比を 1,4-ブタンジオール : ( $\text{n-BuO}$ )<sub>2</sub>CO :  $\text{n-Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^n)_2 = 240 : 240 : 1$  で実施した。

白色粉末状のポリブチレンカーボネートが得られた。ジ- $\alpha$ -ブチルカーボネートの交換率は 54.5% であった。

実施例 32 (触媒の繰返し使用)

実施例 1 と同手順でメタノール 50 ml とエチレンカーボネートおよび触媒としてジ- $\alpha$ -ブチルエチレンジオキシ錫を用いて 150℃ で 1 時間反応させた。

生成物は減圧下 50℃ 以下の温度で未反応のメタノール、生成物のジメチルカーボネートおよびエチレングリコールの大部分を溜去した。若干の未反応エチレンカーボネートとともに残った触媒に再びメタノールとエチレンカーボネートを加えて 150℃ で 1 時間反応を実施した。

つ実施した。

仕込み原料のモル比はフェノール : ( $\text{n-BuO}$ )<sub>2</sub>CO :  $\text{n-Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^n)_2 = 40 : 40 : 1$  である。

生成物としてジフェニルカーボネートと  $\alpha$ -ブチルフェニルカーボネートがそれぞれ 0.8% と 1.4% の収率で得られた。

実施例 34

実施例 33 と同手順で触媒としてジ- $\alpha$ -ブチルジフェノキシ錫を用いて行つた。

生成物としてジフェニルカーボネートと  $\alpha$ -ブチルフェニルカーボネートがそれぞれ 2.9% と 4.6% の収率で得られた。

実施例 35

実施例 33 と同手順で、仕込み原料のモル比をフェノール : ( $\text{n-Bu}$ )<sub>2</sub>CO :  $\text{n-Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^n)_2 = 80 : 4 : 1$  に変えて且つ 150 mm Hg の減圧下で生成する  $\alpha$ -ブチノールを溜去しながら実施した。

生成物としてジフェニルカーボネートと  $\alpha$ -ブチルフェニルカーボネートがそれぞれ 2.3% と

特開昭54-63023(6)

この操作を 3 回繰返して触媒の活性の変化を検討した。触媒の使用回数と反応成績を表 5 にまとめて記した。

表 5

触媒使用回数	仕 込 み 比		ジメチルカーボネート収率 (%)
	A ※1	B ※2	
1 回 目	32.6	2.3	90.7
2 回 目	32.6	2.8	80.0
3 回 目	32.6	3.5	67.8
4 回 目	32.6	3.8	75.2

※1 MeOH/エチレンカーボネート (モル比)

※2 エチレンカーボネート /  $\text{n-Bu}_2\text{Sn} \begin{array}{c} \text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  (モル比)

実施例 33

実施例 28 と同一装置を用いて、フェノール 10 g とジ- $\alpha$ -ブチルカーボネートおよびジ- $\alpha$ -ブチルジ- $\alpha$ -ブチトキシ錫を 150℃ で 5 時間反応させた。その際反応液に窒素ガスを導入して生成する  $\alpha$ -ブチノールを溜去させつ

40% の収率で得られた。

実施例 36

実施例 30 と同手順で、仕込み原料モル比を 1,4-ブタンジオール : ( $\text{n-Bu}$ )<sub>2</sub>CO :  $\text{n-Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^n)_2 = 2400 : 2400 : 1$  に変えて実施した。

平均分子量 5900 のポリブチレンカーボネートが得られた。

実施例 37

2,2'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン (ビスフェノール A) を 8.8 g 用いて実施例 28 と同一装置を用いてジ- $\alpha$ -ブチルカーボネートおよびジ- $\alpha$ -ブチルジ- $\alpha$ -ブチトキシ錫と 180℃ で 5 時間反応させた。その間 150 mm Hg の減圧に保ち、生成する  $\alpha$ -ブチノールを溜去しながら実施した。

仕込み原料モル比はビスフェノール A : ( $\text{n-BuO}$ )<sub>2</sub>CO :  $\text{n-Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^n)_2 = 33 : 22 : 1$  である。

生成物として平均分子量 4600 のポリカーボネートが得られた。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**